

電気めっき法により製膜したPd薄膜の 表面形態制御法の開発

Development of surface control technique for a Pd membrane prepared by using an electroplating method

野村 幹 弘^{*1, a}・坪野 哲 明^{*1} 前澤 佑 輔^{*1} 鈴木 綱 一^{*2}

Mikihiro Nomura · Tetsuaki Tsubono · Yusuke Maezawa · Koichi Suzuki

^{*1} 芝浦工業大学工学部応用化学科 (〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5 12-G-27)

^a E-mail : Lscathy@shibaura-it.ac.jp

^{*2} 大日本印刷株式会社 電子デバイス事業部 (〒356-8507 埼玉県ふじみ野市福岡2-2-1)

Pd膜のH₂透過性の向上を目指し、表面形態の制御法について検討を行った。Pd膜は電気めっき法により作製し、電流密度、攪拌速度、粘度などの影響を検討した。基材にはフォトエッチングで作製した厚み50 μm、直径25 mm、開口率45%のSUS多孔板を用いた。電流密度0.050 A/cm²、攪拌速度900 rpmという条件で緻密なPd膜が得られた。表面形態は、電気めっき時のPdイオンの拡散の制御から得られるデンドライト構造により制御した。通常のめっき液ではデンドライト構造を得るために15 μm以上のPd層が必要であった。粘度のコントロールにより薄膜でデンドライト構造が得られることが分かった。また、動粘度の増加により低電流密度域でも凹凸形成が可能となり、均質な凹凸をもつPd薄膜が作製された。膜厚5 μm、動粘度80.0 cStにて、表面積比2.1の凹凸をもつPd薄膜の作製に成功した。デンドライト面を供給側とした場合に比べ、透過側とした場合の水素透過速度は65%増加した。透過の律速は供給側の水素脱離であり、デンドライト構造での表面積の増加により、水素透過率が向上した。

Key Words ; Hydrogen separation, Pd membrane, electroplating method, Surface morphology control

1. 緒 言

近年、水素より燃料電池を利用した効率的なエネルギー利用法が、地球温暖化を解決する手段として注目されている。ただし、水素は2次エネルギーであり、何らかの1次エネルギーによるエネルギー交換作業を必要とする。そのため、効率的な水素精製法の開発が進められている。高温水素分離膜の開発は、水素精製法の効率化には非常に重要である。高温水素分離膜としてはセラミック系のシリカ膜と金属系のPd(合金)膜に分類される。ここではPd膜に注目する。Pdへの水素溶解性を利用するため、Pd膜の水素分離選択性は

極めて高く、純度99.99999%以上の超高純度水素が容易に製造可能である²⁾。しかし、Pdは貴金属なので使用量の削減が重要である。そのため、Pd膜の薄膜化、合金化が検討されている。また、IVa族やVa族に属するVやNbなどの非Pd系合金³⁾、IV-Zrアモルファス合金⁴⁾が新たな水素分離金属膜の材料として注目されている。

Pd膜の水素透過は溶解-拡散機構(Fig.1)で説明されている。Pd膜の膜厚が厚い場合、水素透過は拡散律速であった⁵⁾。従って、薄膜化により、水素透過速度の向上や使用金属量の削減が図られることから、これまでにCVD法⁶⁾、無電解めっき法^{7,8)}、スパッタリング法^{9,10)}などの製膜法にて

High pressure side

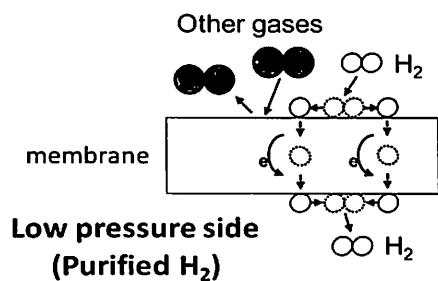


Fig.1 Hydrogen permeation mechanism through a Pd membrane.

膜厚 1 ~ 5 μm 程度の Pd 系金属薄膜が作製された例が報告されている。1 μm 程度まで薄膜化の後には、膜表面での水素の溶解が水素透過へ寄与することより、表面形態の制御も重要となってくる。

Pd 薄膜の製膜法として圧延法¹¹⁾、無電解めっき法¹¹⁾、電気めっき法が挙げられる。電気めっき法は、析出中の水素発生に起因したピンホールの発生から膜性能の低下が懸念されるが、圧延法に比べて薄膜化が容易なことや無電解めっき法に比べて製膜速度が早いといった利点をもつ。そして、めっき溶液中の金属イオンの物質移動過程を抑制した場合、基材上にデンドライトと呼ばれる凹凸形状を表面にもつ。本研究では、溶液中のイオンの拡散律速を利用したデンドライトの形成による表面形状制御を目指す。そのため、実験パラメータとしては電流密度、攪拌速度、めっき液粘度の影響を検討した。

2. 実験

2.1 Pd膜の作製

めっき条件の検討には無孔 SUS 304 基材(被覆部 7 cm^2)、透過膜の作製にはフォトエッチング基材(材質; SUS304, 直径; 25 mm, 開口率; 45%, 細孔径; 100 μm , 厚み; 50 μm)を使用した。フォトエッチング基材はメッシュ孔を Cu めっきで充填した無孔かつ平面な状態で使用した^{12~14)}。作製した膜の厚みは析出効率 (30 $\text{mg}/\text{A}\cdot\text{min}$) と通電量から、膜厚は均一と仮定し、算出した。その値を狙い膜厚と表記した。電気めっき法による Pd 製膜プロセスを Table 1 に示す。Pd めっきの前処理に、酸・アルカリ溶液による基材の活性化処理、SUS304 と Pd の中間層として Ni ストライクめっきを行った。Ni めっき, Pd めっきではアノードにそれぞれ Ni 板, Ti-Pt 合金メッシュ板を使用した。カソードとして、活性化処理を施した基材を外部電源 (PAS60-6 KIKUSUI) に接続した。Pd 透過膜を作製する場合、透過部に残存している Cu, Ni を除去するため、Table 1 中の 7-8 のプロセスを行った。Pd めっき, Cu エッチング, Ni エッチングは攪拌浴中で行った。溶液の粘度はポリエチレングリコール (PEG M.W. 20,000 : 和光) 濃度 0.150 ~ 205 g/L で調整した。

攪拌速度の検討には、直方体の流通型セル (50 \times 180 \times 60 mm, 接続孔径 4 mm) を使用し、マグネットポンプを利用して Re 3,000 ~ 6,000 の範囲でめっき液を流通させた。レイノルズ数は相当径

Table 1 Procedures of Pd membranes using electric plating method.

	procedures	solutions	conditions
1	alkaline treatment	10% Maruclean aq. (Nihon Maruseru Co.)	80°C 2 min room temperature
2	Electrolytic cleaning	7.7% NaOH aq.	0.03 A/cm^2 1 min room temperature
3	acid cleaning	17.5% HCl aq.	1 min room temperature
4	Ni electroplating	NiCl_2 150 g/L 3.8% HCl aq.	0.05 A/cm^2 1 min room temperature
5	acid cleaning	1.4% HCl aq.	2 min room temperature
6	Pd electroplating	PALLADEX 110 (EEJA)	0.050 ~ 0.40 A/cm^2 48 ~ 912 s 60°C 0 ~ 1000 rpm
7	Cu etching	Melstrip Cu-3940 (Meltex)	45°C stirring 1 hr
8	Ni etching	Enstrip S-180 (Meltex)	65°C stirring 2 min

を用いて求めた。

2. 2 キャラクターゼーション

膜の観察には高解像度マイクروسコープ(LG 130 PC : 松電舎), 電子顕微鏡(SEM UTURA55 : カールツァイス)を使用した。表面凹凸の評価はSEMと原子間力顕微鏡(AFM Vert Scan 2.0 : 菱化システム)により行った。AFMから平均算術粗さ(JIS B0601-1994)と表面積比[-]を求めた。AFM解析結果は画像補正後の3次元的な測定より求められた。

$$\begin{aligned} \text{表面積比 (Surface ratio)} &= \frac{\text{実測表面積}}{\text{測定エリア面積}} \\ \text{測定エリア面積} &= 93.4 \times 70.1 \text{ } [\mu\text{m}^2] \end{aligned} \quad (1)$$

3. 結果と考察

3. 1 Pd膜の水素透過

Fig.2 は攪拌速度の影響を検討するため、無攪拌およびRe 6,000にて作製した膜の表面のSEM像である。攪拌速度の増大により膜表面の凹凸の減少、結晶粒の微細化が確認された。Fig.2から、表面にクラックが見受けられるが、60°Cで同条件のサンプルを作製した際にはクラックは発生しておらず、これは製膜温度に起因したものである。定圧において、H/Pd比は温度の低下に伴い増加する。Pd膜中の水素量が増加することにより、膜は脆くなる。攪拌速度の測定を目的として室温でめっきを行ったため、析出したPd膜中への水素溶解度が高くなり、クラックが発生したと思われる。

Fig.3 に、電流密度の影響の検討のため、0.035 A/cm² および0.19 A/cm²にて作製した膜の表面のSEM像を示す。電流密度の上昇に伴い、結晶粒径、表面凹凸の増大が確認された。電流密度を高くすることでPdの析出速度は増加し、相対的にイオンの拡散が遅くなる。そのため、電流密度の増加が凹凸形態の成長につながったと思われる。

Fig.4 に0.050 A/cm², 12 min, 900 rpmにて作製したPd膜のH₂, N₂透過試験結果を示す。N₂測定値は $4.5 \times 10^{-14} \sim 7.6 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ と非常に低く、装置の測定限界と同レベルであることより、この膜が緻密であることが判明した。H₂測定値はPd膜の523~773 Kのプロットから外

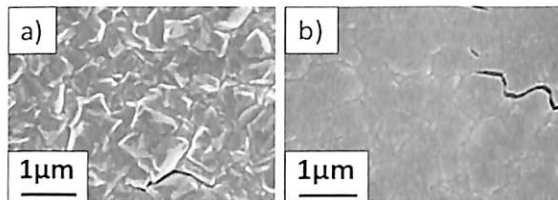


Fig.2 CCD observations for the surface morphologies by changing stirring conditions ; 0.20 A/cm², 1 min ; a) without stirring, b) Re 6,000 ; room temperature.

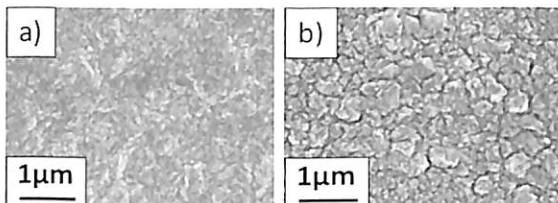


Fig.3 CCD observations for the surface morphologies by changing current densities ; a) 0.035 A/cm², 8 min plating (surface layer 4 min), b) 0.19 A/cm², 0.36 min plating (surface layer 0.18 min) ; 900 rpm.

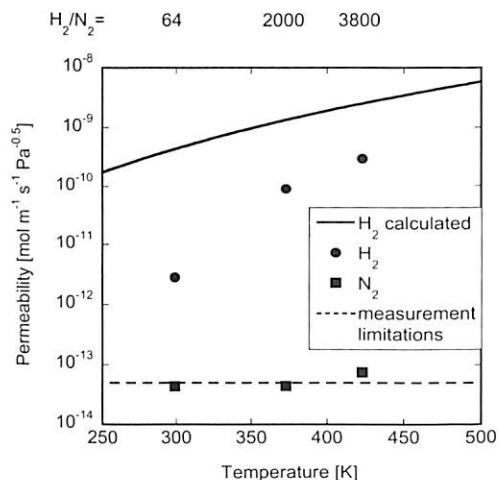


Fig.4 Hydrogen permeabilities through the Pd membrane ; 0.050 A/cm², 12 min, 900 rpm ; $\Delta P = 0.30 \text{ MPa}$.

挿した計算値よりも下回り、傾きも異なる値を示した。H₂計算値の温度範囲におけるPd膜の透過機構は拡散律速段階である⁵⁾。そのため、296~423 Kの範囲でも拡散係数の低下のみを考慮した値となっている。そこで推測されるのは、296~423 Kのような低温領域では拡散速度の低下の他に、溶解度の低下がH₂透過量に影響した可能性である。温度上昇に伴い、Pdは水素溶解量の大小

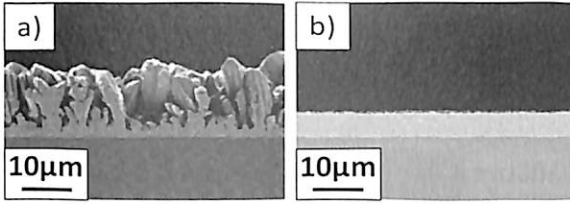


Fig.5 SEM images for cross-sectional morphologies of Pd membranes ; a) 0.30 A/cm², 2 min, without stirring, b) dense layer 0.050 A/cm², 0.8 min, 900 rpm ; surface layer 0.050 A/cm², 3.2 min, without stirring.

大きいβ相から小さいα相へと相変化する。そして各相の活性化エネルギーは異なり、およそα相が10~12 kJ/mol、β相が36~45 kJ/molと報告されている¹⁵⁾。実際、本研究の活性化エネルギーは39.9 kJ/molとβ相のものであったことから、透過係数の違いは相変化により説明できる。

3. 2 デンドライトの形成

Fig.5 a) は0.30 A/cm²、狙い膜厚15 μmにて作製した膜の表面のSEM像である。膜表面にデンドライトの形成が確認された。しかし、電流密度・膜厚増加を伴う製膜であるため、薄膜化が求められる。デンドライトPd膜の均質な製膜を行うためには、低電流密度・短時間のめっきでの製膜が要求される。Fig.5 b)は0.050 A/cm²、狙い膜厚5 μmにて作製した膜の表面のSEM像である。デンドライトの形成は確認されず、膜表面は平滑であった。この条件では、5 μm程度の薄膜でのデンドライト形成は困難であった。よって、拡散律速となるよう、めっき液の粘度検討を次節で行った。

3. 3 溶液の粘度の影響

PEG濃度を0~125 g/Lとした際、めっき液の動粘度は0.590~16.0 cStの範囲で変化した。Fig.6に、PEG添加による動粘度の増加の影響を検討するため、PEG濃度0~125 g/Lで作製した膜の表面のSEM像を示す。動粘度の増加による凹凸の増加傾向が示された。動粘度の増加に伴い、めっき溶液中でのPdイオンの移動が抑制されたといえる。よって、基材へのPdの析出において、律速段階はPdイオンの拡散へと短時間で移行する。Fig.6の膜断面のSEM像からも確認できる。動粘度の増加に伴って緻密層の厚みが減少したこ

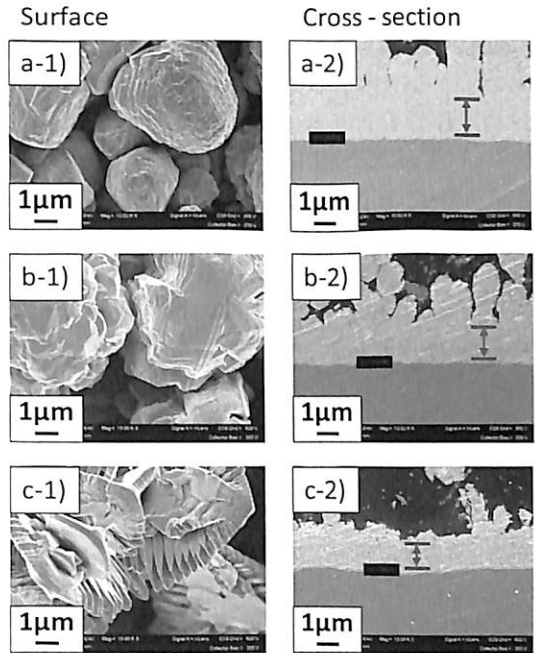


Fig.6 SEM images of Pd layers by changing PEG concentration of plating solutions ; dense layer 0.035 A/cm², 1.15 min, 900 rpm ; surface layer 0.20 A/cm², 2.4 min, without stirring, PEG concentrations a) 0 g/L, b) 1 g/L, c) 125 g/L.

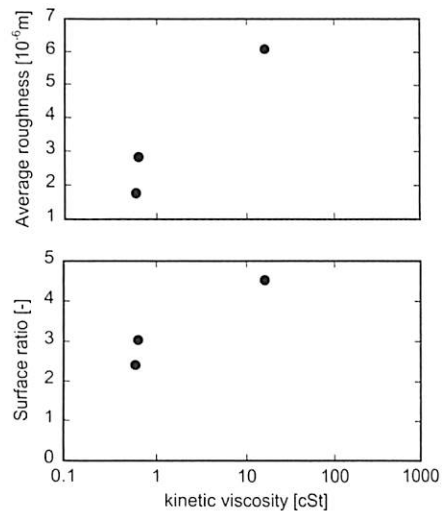


Fig.7 Effects of kinetic viscosities on average roughness and surface ratios properties ; dense layer 0.035 A/cm², 1.15 min, 900 rpm ; surface layer 0.20 A/cm², 2.4 min, without stirring, PEG concentration 0~125 g/L.

とから、短時間で凹凸形成へ移行したといえる。Fig.7に平均表面荒さ・表面積比の変化と動粘度の関係を示す。動粘度の増加に対し、平均表面荒

さ・表面積比はともに増加傾向を示した。動粘度の増加の有無により、およそ2倍表面積が異なった。

3. 4 低電流密度域におけるデンドライトの形成

均質な凹凸の形成を狙い、PEG 添加により動粘度を増加させた状態で低電流密度製膜を行った。Fig.8 に0.050 A/cm² および0.20 A/cm² で作製した膜の表面のマイクロスコープ像を示す。これまで動粘度を増加させずに製膜した場合、電流密度の増加に伴い、膜中央・端部それぞれに凹凸の増加傾向が確認された。そして、低電流密度製膜において、Pd 膜表面の凹凸の増加は確認されなかった。しかし、動粘度の増加により、0.050 A/cm² と低電流密度域においても凹凸の増加が確認され、さらに凹凸はより均質に基材上に析出した。動粘度の増加による溶液中のイオン拡散の抑制によって、表面に均質な凹凸をもつPd 膜が低電流密度域でも作製可能である。

3. 5 デンドライト構造をもつPd薄膜

Fig.9 に狙い膜厚 5 μ m、PEG濃度 0~205 g/L (0.590~130 cSt) にて作製された膜のSEM 像を示す。PEG 濃度 186~205 g/L での動粘度の変化 80.0~130 cSt はPEG 濃度 0~125 g/L における動粘度測定値からの外挿によるものである。0.590 cSt の膜が平滑なのに対し、80.0 cSt の膜ではデンドライトの形成が確認された。また、AFM 解析結果から、80.0 cSt にて表面積比2.1 と Fig.6 a) の膜に近い値を示した。非動粘度増加時にデンドライトを形成する場合、必要とされるPd 膜の厚みは15 μ m 以上であった。よって、動粘度の増加により10 μ m 以上の薄膜化が果たされた。ただし、Fig.9 c-1)、c-2)より、PEG 濃度205 g/L で動粘度が130 cSt の場合、膜に欠陥が観察された。そして、このことは100 cSt 以上で作製した他のPd 膜のマイクロスコープ像からも確認された。動粘度の増加は析出時の水素発生の除去効率を大きく低下させ、析出の障害を引き起こすと考えられる。

狙い膜厚 15 μ m のPd 透過膜表面に、表面積比2.1 が得られた0.050 A/cm²、3.2 min、PEG 濃度186

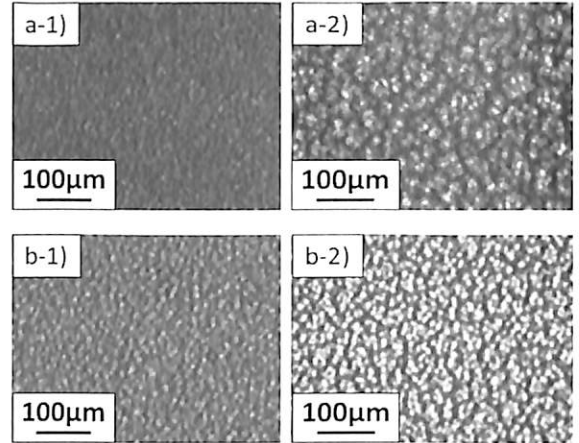


Fig.8 CCD observations for the surface morphologies by changing current densities and PEG additions; a) dense layer 0.050 A/cm², 0.8 min, 900 rpm surface layer 0.20 A/cm², 1.8 min, without stirring, b) dense layer 0.050 A/cm², 0.8 min, 900 rpm surface layer 0.050 A/cm², 7.2min, without stirring, PEG 125 g/L (16.0 cSt); a, b-1) center, a, b-2) edge.

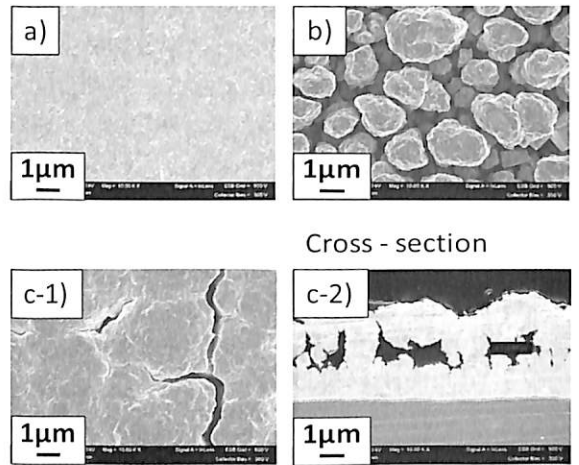


Fig.9 SEM images by changing plating periods current densities and PEG additions; dense layer 0.050 A/cm², 0.8 min, 900 rpm surface layer 0.050 A/cm², 3.2 min, without stirring, PEG concentration a) 0 g/L, b) 186 g/L, c) 205 g/L.

g/L、無攪拌という条件で狙い膜厚4 μ m のデンドライト構造を形成した。423 K、定常状態への待ち時間40 min にて、デンドライト面を供給側、透過側とした場合のそれぞれの水素透過率を測定した。デンドライト面を供給側とした場合の水素透過率が $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ であったのに対して、透過側では $6.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ であった。65%の水素透過率の増加が確認された。

表面積の大きいデンドライト面を脱離側とすることで水素透過率をさせることができた。また、これより、この透過条件ではPd膜の水素の脱離過程が律速段階といえる。

4. 結 言

細孔径 100 μm のフォトエッチング基材上に 0.050 A/cm², 12 min, 900 rpm という条件でN₂透過係数が測定限界付近の緻密なPd膜を得た。0.20 A/cm² から 0.050 A/cm² への電流密度の低下、そして無攪拌から Re 6,000 への攪拌速度の増加はそれぞれPd膜の緻密化を果たした。

0.30 A/cm², 2 min, 無攪拌で作製した膜の表面にデンドライト形状が得られた。しかし、デンドライトPd膜の均質な製膜を行うためには、低電流密度域かつ短時間のめっきによる製膜が必要であった。PEG濃度を0~125 g/Lとした際、めっき液の動粘度は0.590~16.0 cStで制御された。この動粘度範囲にて、0.20A/cm², 狙い膜厚15 μm で作製した膜の表面積比は2.4~4.5であった。そして、0.050 A/cm², 狙い膜厚5 μm , PEG 186 g/Lといった条件で作製した膜の表面積比は2.1であった。デンドライトPd膜は薄膜化され、低電流密度で製膜されたことにより均質な凹凸を表面にもった。また、100 cSt以上の動粘度では析出阻害を引き起こすと考えられる。

デンドライト面を供給側とした場合に比べて、透過側とした場合の水素透過速度は65%増加した。よって、表面積の大きいデンドライト面を形成することで水素透過率の向上が果たされた。また、このことより、脱離過程が水素透過の律速となることが示唆された。

本研究では、膜作製技術に着目し、電気めっき法による金属支持体上への緻密層、デンドライト層の形成条件の検討を行った。これらを複合した2層構造を取ることで、無欠陥かつ多量の水素活性サイトをもつデンドライトPd薄膜が作製される。本研究にて作製された緻密層の厚みは15 μm

と比較的厚いものであった。しかし、最適な緻密層を選択することで、デンドライトPd膜の更なる薄膜化が可能となる。また、VやNbなど非Pd系水素分離金属膜は現状として膜表面へのPdコーティングが要求されることから、デンドライトPd膜はPd系以外の金属膜への適用も可能である。

Literature Cited

- 1) 中尾真一, “膜”, 日本膜学会, 30(1), 1 (2005)
- 2) 上宮成之, “膜”, 日本膜学会, 30(1), 13-19 (2005)
- 3) Zhang, Y., T. Ozaki, M. Komaki *et al.*, “Hydrogen permeation and diffusion of metallic composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, 269, 60-65 (2006)
- 4) Hara, S., K. Sasaki, N. Itoh *et al.*, “An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation”, *J. Membr. Sci.*, 164, 289-294 (2000)
- 5) Uemiyama, S., “STATE-OF-THE-ART OF SUPPORTED METAL MEMBRANES FOR GAS SEPARATION”, *Sep. Purif. Methods*, 28(1), 51-85(1999)
- 6) Sato, K., T. Hanaoka, S. Hamakawa *et al.*, “Structural changes of a Pd-based membrane during direct hydroxylation of benzene to phenol”, *Catal. Today*, 118, 57-62 (2006)
- 7) Yeung, K.L., J.M. Sebastian, A. Varma, “Novel preparation of Pd/Vycor composite membranes”, *Catal. Today*, 25, 231-236 (1995)
- 8) Zhao, H.-B., K. Pflanz, J.-H. Gao *et al.*, “Preparation of palladium composite membranes by modified electroless plating procedure”, *J. Membr. Sci.*, 142, 147-157 (1998)
- 9) Venvik, H., B. Arstad, R. Bredeesen *et al.*, “Studies of self-supported 1.6 μm Pd/23 wt.% Ag membranes during and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor”, *Catal. Today*, 118, 63-72 (2006)
- 10) Mejdell, A.L., H. Klette, R. Bredeesen *et al.*, “Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag23% membranes before and after heat treatment in air”, *J. Membr. Sci.*, 307, 96-104 (2008)
- 11) 中尾真一, 吉川正和, “膜学実験法-人工膜編-1.3.6”, 日本膜学会, 88-94(2006)
- 12) PATENT: JP2004-57993A
- 13) PATENT: JP2004-57866A
- 14) PATENT: JP2004-121899A
- 15) Elkina, I.B., J.H. Meldon, “Hydrogen transport in palladium membranes”, *Desalination*, 147, 445-448 (2002)

Development of surface control technique for a Pd membrane prepared by using an electroplating method

Mikihiro Nomura^{*1} · Tetsuaki Tsubono^{*1} · Yusuke Maezawa^{*1} · Koichi Suzuki^{*2}

^{*1} Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology

^{*2} Dai Nippon Printing Co., Ltd.

Surface morphology of a Pd membrane had been investigated to develop a high hydrogen permselective membrane. Pd membranes were prepared by an electroplating method by current density, viscosity, and stirring conditions. Porous stainless steel supports were employed for the Pd plating that were obtained by photo etching (thickness : 50 μ m, diameter : 25 mm, porosity : 45%). Dense Pd membrane was obtained by 0.050 A/cm², 900 rpm stirring. Surface morphologies were controlled by diffusion limitations of Pd ions to form dendritic structures. Surface area ratio of the Pd membrane prepared by 5 μ m, 80.0 cSt was 2.1. Surface area ratio increased with increasing kinetic viscosity of the plating solutions. In order to obtain dendritic structure from a plating solution without kinetic viscosity control, thickness of Pd layer was over 15 μ m. However, a dendritic structure was observed from the thinner Pd layer under the lower current density by increasing kinetic viscosity of the solution. A dense Pd layer was not found from the plating solutions over 100 cSt showing that the highest viscosity is 100 cSt.
